

ВИКОРИСТАННЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ПИЛОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА

Доц., канд. техн. наук, зав. каф.¹ Ю.О. Ступак

¹Кафедра Теорії, технології та автоматизації металургійних процесів НФ УДУНТ
*Український державний університет науки і технологій (УДУНТ)
м. Дніпро, Україна*

1. Постановка проблеми

Зростаючий дефіцит вугілля для приготування пиловугільного палива (ПВП), а також дефіцит і високу вартість якісного доменного коксу [1] спонукають до подальшого вдосконалення технології доменної плавки з використанням вугілля в якості замітника коксу. Один зі шляхів – підвищення питомої витрати ПВП, але на сьогодні прогрес в цьому напрямі вимагає додаткових досліджень і нестандартних рішень. Оскільки головним завданням залишається заміна максимально можливої кількості коксу більш дешевим паливом, дослідження щодо використання сумішей вугілля, в тому числі з матеріалами, що містять вуглець різного походження (торф, відходи сільського господарства, деревна щепа, відходи полімерів, пластмаси та ін.) є доволі актуальними. Як показують результати багатьох досліджень і практика роботи доменних печей на максимально можливих (до 300 кг ПВП на 1 т чавуну) дуже важливо забезпечити повну газифікацію палива в межах фурмених осередків і горна, без утворення сажі, зберігаючи рівний хід доменної печі.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Як показали дослідження В.І. Бабія із колегами [2, 3 та ін.] горіння частинок вугільного пилу в повітряно-кисневому потоці, в цьому процесі можуть бути виділені кілька послідовних стадій:

- нагрівання;
- вихід та займання летких речовин;
- нагрівання коксового залишку;
- горіння вуглецю коксового залишку.

Практика роботи доменних печей з вдуванням пилоподібного палива показала, що найбільший ефект від застосування даної технології може бути досягнений у випадку, коли виділення летких речовин закінчується до потрапляння паливних частинок у зони фурменого осередку, де вміст кисню в газовій фазі є низьким.

Автором з колегами була розроблена [4, 5] і надалі удосконалена [6] лабораторна установка типу «вертикальна трубчаста піч» для моделювання горіння пилоподібного палива у фурмі та фурменому осередку (рисунок 1). З її допомогою було проведено кілька серій експериментів з вивчення горіння ПВП та паливних сумішей різного складу. Було розроблено оригінальну

методику для оцінки повноти згоряння палив та паливних сумішей, за допомогою якої досліджено вплив різних факторів на процес.

В експериментах з моделювання горіння ПВП у фурмі доменної печі було встановлено:

- при потраплянні у потік повітряного дуття, нагрітого до 1000 °С і більше, частки палива зазнають суттєвих змін, пов'язаних з їх термічною деструкцією;
- за однакової крупності частинок сумарний час до закінчення виходу летких залежить, перш за все, від виду (хімічного складу) та природи палива, а також температури навколишнього середовища;
- повнота протікання початкових стадій горіння частинок палива визначає повноту згоряння (газифікації) коксового залишку у фурменому осередку.

3. Мета дослідження

Оцінити можливість використання методів рентгеноструктурного аналізу, зокрема - методу рентгенівської дифракції (XRD) для дослідження ступеня перетворення вуглецю зі складу органічної маси пилоподібного палива при його горінні в умовах, наближених до умов горіння в потоці дуття доменної печі.

4. Зміст дослідження

4.1. Методика

З урахуванням результатів численних досліджень властивостей графітоподібних матеріалів, в т.ч. вугілля різних марок [7-10 та ін.], було прийнято рішення щодо використання широко застосовуваного рентгеноструктурного аналізу або методу рентгенівської дифракції (XRD) для дослідження залишків згорілого пилоподібного палива. Цей метод дозволяє дослідникам розраховувати структурні параметри (міжплощинна відстань та розмір кристалітів) вуглецевих матеріалів безпосередньо за їх дифрактограмами, які визначають їхню структуру. Як зразок для порівняння використовують дифрактограму для чистого графіту, зіставляючи відображення для основних площин (hkl) - 002, 100, 101 і 004.

При виборі методу досліджень враховувалося наступне. Вуглець у структурі кам'яного вугілля має проміжну структуру між графітом та аморфним станом, так звану турбостратну структуру (Дж. Біско та В. Є. Уоррен, 1942) або структуру випадкової шаруватої решітки. Вугілля також містить значну кількість сильно розпорядкованого матеріалу, аморфного вуглецю, що складається з безлічі нерегулярних полімеризованих

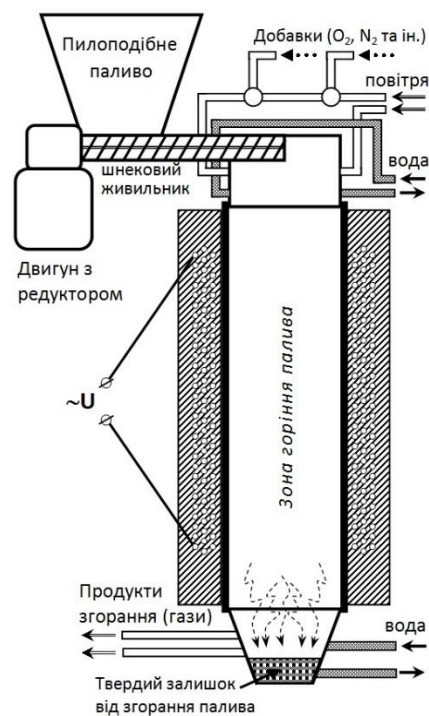


Рис. 1. Схема будови установки типу «вертикальна трубчаста піч» для досліджень горіння пилоподібного палива

ароматичних вуглеводневих одиниць, таких як вуглецеві кристалічні домени нанометрових розмірів, які з'єднані слабкими поперечними зв'язками.

Рентгенографічному аналізу піддавалася вихідна проба вугілля марки «П» та залишок від згоряння цього вугілля в експериментах на установці, опис якої наданий у [6], а також залишок від згоряння суміші названого вугілля з газовим вугіллям та торфом. Елементарний склад та крупність частинок вихідного вугілля та торфу наведені в таблиці.

Таблиця. Технічний аналіз і фракційний склад вугілля й торфу

Вид палива	Технічний аналіз, %				Розподіл за розмірами, % (ваг.)		
	W_t^r	A^d	S_t^d	V^{daf}	250-100 мкм	100-71 мкм	< 70 мкм
ВУГІЛЛЯ:							
Пісне	10.0	9.5	1.82	10.6	29.8	40.8	29.4
G	11.6	11.4	1.66	35.6	13.7	45.7	40.6
Торф	55.0	30.6	0.28	62.8	10.2	22.6	67.2

Рентгенографічний аналіз проводився на установці DRON-3м з використанням фільтрованого Fe-K α -випромінювання з довжиною хвилі $\lambda=1,93728 \text{ \AA}$. Напруга на трубці під час зйомки становила 35 КВ, сила струму, що проходить через трубку 29 мА. Зйомка рентгенограми проводилася зі швидкістю 1 град/хв. Зразки для зйомки подрібнювалися до аналітичної крупності і вкладалися в кварцову кювету на зв'язці зі спирту. Зйомка проводилася після випаровування спирту.

Для виключення впливу зольних домішок на дифракційну картину, аналогічно роботам [7, 9, 11, 12] проби згорілого ПВП збагачувалися за спеціально розробленою методикою, суть якої в наступному. Проба матеріалу завантажувалася в ємність з 10% розчином HF з температурою 60-65 °С (водяна баня). Знезолування проводилося під витяжкою протягом 2 годин. Після закінчення обробки матеріал відфільтровувався на паперовому фільтрі і промивався нагрітим до 60 °С толуолом з розрахунку 40-50 мл на 1 г обробленого матеріалу. Після промивання залишок висушувався за температури 80-85 °С. В оброблених таким чином пробах пісного вугілля ($A=9,6\%$) вміст золи в сухій масі вдавалося знизити до 2,3-2,5%. Такий вміст золи у вугіллі практично не впливав на дифракційну картину, що підтвердили результати рентгенографічних досліджень (рис. 2).

4.2. Результати та їх обговорення

Рентгенограми необроблених проб вугілля (вгорі) істотно відрізнялися від рентгенограм того ж самого вугілля, з якого була видалена зола (знизу). Як видно з наведених рентгенограм для необроблених проб, наявність аморфної складової в області малих кутів і безліч чітко помітних максимумів, розташованих в області кутів 20-35 град, не дозволяють зробити висновки щодо впливу добавок до вугілля без видалення з нього золи.

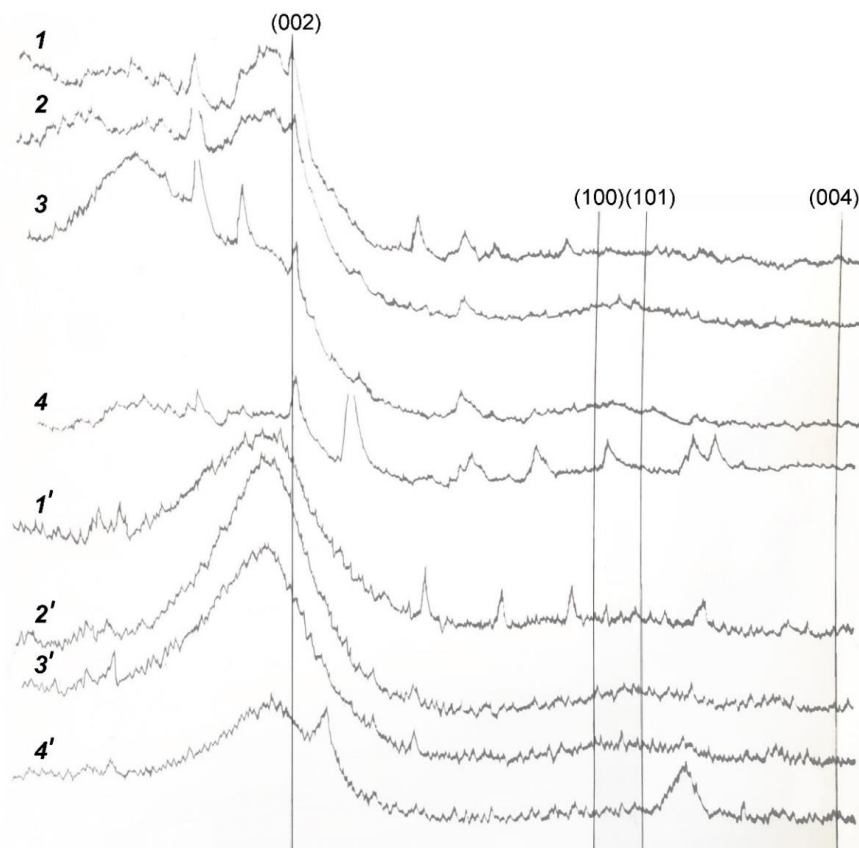


Рис. 2. Рентгенограми зразків вугілля (1-4 – вихідні зразки, до обробки; 1'-4' - ті ж зразки, але після видалення золи):

1 – оригінальне пісне вугілля (П); *2* – залишки від спалювання П; *3* – залишок після горіння суміші П + 25% G; *4* – залишок після горіння суміші П + 25% торфу; (002), (100), (101) та (004) – кутові положення характерних максимумів для чистого графіту.

Аналіз отриманих рентгенограм проводився за методологією, прийнятою для рентгенографічних досліджень аморфних вуглецевих речовин із сітчастою структурою. Відповідно до даної методології, дифракційні картини вуглецевих речовин, що спостерігаються, зіставляються з даними щодо розсіювання рентгенівських променів кристалами графіту. Дифракційні картини вуглецю із сітчастою структурою та графіту різняться: на рентгенограмах сітчастого вуглецю відсутні лінії (hkl) графіту з $l \neq 0$, крім ліній (002) та (004); дифракційні максимуми ($hk0$), що виникають від вуглецю з сітчастою структурою, асиметричні та зрушені у бік великих кутів у порівнянні з відповідними лініями графіту [12].

Обробка отриманих результатів показала, що досліджені проби спалених зразків ПВП мали типову для аморфного вуглецю структуру, що характеризується наявністю потужного максимуму. Слід зазначити, що на рентгенограмах необроблених проб ПВП контури цього максимуму та його розміри оцінити практично неможливо.

Міжплощинні відстані d , що відповідають положенню характерних максимумів з інтенсивністю I , визначалися за формулою

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta},$$

де λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання, Å; θ - відповідний кут згідно з відмітками на рентгенограмах, град.

Відома формула [12], за якою можна оцінити розміри блоків графітоподібних сіток у напрямку осі c :

$$L_c = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де β - ширина максимуму (002) або (004) на половині висоти.

Відповідно до цієї формули зменшення півширини максимумів свідчить про зростання блоків графітоподібних сіток. Однак, на думку авторів що вже згадувалися вище, «...для цілого ряду низькотемпературних аморфних вуглеців інтерференційні максимуми на кривих інтенсивності настільки розмиті, що приписувати їх будь-яким певним відображенням решітки графіту неможливо». З цієї причини для аморфних різновидів вуглецю, до яких належать вугілля, кокс тощо, обробка даних рентгенографічних досліджень повинна проводитись з використанням методу функцій атомного розподілу. Даний метод має, безперечно, низку переваг, що дозволяють уникнути деяких помилок при рентгенографічному дослідженні зразків аморфного вуглецю. Проте, для коректного кількісного аналізу отриманих експериментальних даних виявилось недостатньо.

Якісне порівняння отриманих рентгенограм показало, що добавки до ПВП газового вугілля і торфу впливають на процес горіння, але характер впливу цих добавок дещо відрізняється. Так, для спаленого пісного вугілля та спаленої його суміші з газовим, форма (ширина на половині висоти) та розташування на рентгенограмі характерних максимумів практично збігаються. Для проби, спаленої з добавкою торфу, напівширина головного максимуму та інтенсивність максимумів в області далеких кутів відрізняються від таких для вугілля, спаленого з добавкою газового та без неї.

5. Висновки та перспективи подальших досліджень

1. Метод рентгенівської дифракції (XRD) може використовуватися в комплексі з іншими методами досліджень при оцінці (підборі) ПВП та добавок до нього для вдування в доменну піч з метою досягнення найкращих результатів за ступенем спалювання та еквівалентною заміною коксу.

2. Проведені дослідження підтвердили гіпотезу про те, що горіння коксового залишку вугілля відбувається у фурменому осередку доменної печі. У порожнині фурми встигають пройти лише початкові стадії горіння без помітної деструкції вуглецевого залишку.

References

1. Дроздник И.Д., Старовойт А.Г., Гусак В.Г. и др. Угли для коксования и пылеугольного топлива. -Х.: ИПЦ «Контраст», 2011. - 188 с.
2. О температуре угольных частиц при горении /Бабий В.И., Иванова В.П.// Теплоэнергетика, 1968. – №2. – С. 34-37.
3. Бабий В.И., Иванова В.П. Длительность воспламенения и горения частиц пыли различных марок углей // В кн.: Горение твердого топлива (Труды III Всес. конф. по горению твердого топлива). – Новосибирск: Наука, 1969. – С. 82-92.
4. Бондаренко П.К., Котов В.И., Ступак Ю.А. Моделирование процесса горения пылеугольного топлива в фурме доменной печи // Изв. вузов. Черная металлургия. 1990. №7. С. 103.
5. Ступак Ю.А. Изучение процесса горения пылеугольного топлива в лабораторных условиях // Изв. вузов. Черная металлургия. 1993. №8. С. 35-36.
6. Stupak Y., Khokhlova T. On some aspects of the study of pulverized coal and fuel mixtures combustion in a drop tube furnace // Modern problems of Metallurgy. Scientific Bulletin. №24 (2021). P. 119-131. DOI: 10.34185/1991-7848.2021.01.12.
7. Manoj B. A comprehensive analysis of various structural parameters of Indian coals with the aid of advanced analytical tools // Int J Coal Sci Technol (2016) 3(2). P. 123–132. DOI: 10.1007/s40789-016-0134-1.
8. Lu L., Sahajwalla V., Kong C., Mclean A. Chemical structure of chars prepared under conditions prevailing in the blast furnace PCI operation // ISIJ International, Vol. 42 (2002), №8. P. 816–825. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.816>.
9. Maity S., Mukherjee P. X-ray structural parameters of some Indian coals // Current Science. Vol. 91 (2006), №3. P. 337-340.
10. Lee, S.-M.; Lee, S.-H.; Roh, J.-S. Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis // Crystals. 2021, 11, 153. <https://doi.org/10.3390/cryst11020153>.
11. Рентгенографическое исследование коксов и углей / Зубко А.М., Спектор Е.З. // В сб.: Проблемы металловедения и физики металлов. IV сб. трудов. – М.: Металлургиздат, 1955.
12. Рентгенографическое исследование коксов и углей / Данилов В.И., Зубко А.М. // В сб.: Проблемы металловедения и физики металлов. III сб. трудов. –М.: Металлургиздат, 1952.